

DERWENT-ACC-NO: 1975-09765W

DERWENT-WEEK: 197506

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Mercury removal from waste gas -
using hydrogen sulphide
with cooling and washing

PATENT-ASSIGNEE: NIPPON MINING CO[NIHA]

PRIORITY-DATA: 1972JP-0105849 (October 24, 1972)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PAGES	PUB-DATE	
LANGUAGE		MAIN-IPC	
JP 49064557 A		June 22, 1974	N/A
000	N/A		
JP 79008191 B		April 13, 1979	N/A
000	N/A		

INT-CL (IPC): B01D053/34, C01B017/56 , C01G013/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 49064557A

BASIC-ABSTRACT:

Waste was contg. SO₂, O₂, and a small amt. of Hg, e.g. from roasting of Hg-contg. sulphide iron ore, is mixed with H₂S at <250 degrees and the resulting mixt. is cooled or washed with coolants to condense the Hg component as HgS, which is sepd. from the waste gas by dust collectors. In an example, dust-removed waste gas contg. SO₂ 10.4, O₂ 6.2, N₂ 83.4%, and Hg 100 mg/m³ at 280 degrees, produced from the oxidn. roasting process of Zn ore at 190 m³/min, was cooled to 240 degrees by spraying water into the gas. Then, H₂S was added to the waste gas at 6.2 x 10⁻³ m³/min and the mixed gas was cooled 1st to 60 degrees by contacting with dil. H₂SO₄ and then to 38

degrees by a gas cooler.
The waste gas contained 0.02-0.05 mg/m3 after mist removal.

DERWENT-CLASS: J01 M25

CPI-CODES: J01-E02A; J03-B; M25-E; M25-G15;

----- KWIC -----

Document Identifier - DID (1):
JP 49064557 A



(2000円)

特許願

昭和47年10月24日

特許庁長官 三宅 幸夫 殿

1. 発明の名称

ガス中の水銀除去方法

2. 発明者

住所 東京都田無市谷戸町3丁目18番13号

氏名 安井 弘 (ほか2名)

3. 特許出願人

住所 東京都港区赤坂葵町3番地

名称 日本鉱業株式会社

代表者 河合 勉 晴

4. 代理人

住所 東京都港区赤坂1丁目11番41号
第一興和ビル5階504号室

氏名 (6927)久松 一 兵衛

5. 添付書類の目録

- (1) 明細書 / 通
- (2) 図面 / 通
- (3) 委任状 / 通
- (4) 願書副本 / 通



47 105819

明細書

1. 発明の名称

ガス中の水銀除去方法

2. 特許請求の範囲

微量の水銀を伴う SO_2 と O_2 とを含有するガスに、温度250℃以下で硫化水素を混合し、該混合ガスを冷却もしくは冷却洗浄してガス中に含まれる水銀成分を硫化水銀として凝縮させ、しかる後これをガス中より集塵装置などで分離除去することを特徴とするガス中の水銀除去方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、微量の水銀を含む硫化鉱たとえば硫化鉄鉱、閃亜鉛鉱などの酸化焙焼により発生する SO_2 を有効成分とする焙焼ガスなどの SO_2 、 O_2 および微量の水銀を含有するガス中から水銀を合理的に除去する方法に関するものである。

従来硫化鉱焙焼ガスなどの SO_2 含有ガス中の水銀除去法としては、焙焼ガスを乾式除塵したのち、活性のイオウもしくはセレンまたはそれらの化合物を懸濁させた濃度1～67%液温50～

①9 日本国特許庁

公開特許公報

①特開昭 49-64557

④3公開日 昭49.(1974)6.22

②1特願昭 47-105849

②2出願日 昭47.(1972)10.24

審査請求 未請求 (全4頁)

庁内整理番号

⑤2日本分類

7305 4A

7305 4A

7147 42

6439 41

13DA1

13DA11

10 A51

15 C2

110℃の硫酸で洗浄し、水銀をイオウまたはセレンの水銀化合物として分離せしめ別回収する方法、炉ガスを熱濃硫酸で洗浄し水銀を硫酸水銀として溶解し除去する方法、および炉装入物中の水銀に対しセレンまたはセレン化合物を加えて酸化焙焼し、焙焼ガスを冷却洗浄してガス中に含まれる水銀成分をセレン化水銀として凝縮させ、しかる後これをミストとともに分離除去する方法などがある。

しかしながら、これらの従来法にはつぎのような問題がある。

活性のイオウもしくはセレンまたはそれらの化合物を含有する硫酸溶液で洗浄する方法は、液中でイオウやセレンなどの活性が低下しやすく有効寿命が非常に短いため添加剤の使用量が多い。かつ操業条件も濃度と酸温度を高めにしなければならぬので各機器の材質は耐酸耐熱性のすぐれたものを用いる必要があり建設費、補修費が嵩むなどの欠点があった。

つぎに、濃硫酸吸収法は、ガス中の水銀を効

果的に除去するためには洗浄塔の循環酸濃度を90%以上、洗浄塔出口ガス温を180℃以上に保たねばならない。このため洗浄塔や循環酸用ポンプは熱濃硫酸に耐える高価な材料を必要とし、しかも操業中に機器の故障が発生しやすい。また洗浄塔酸中で生成した硫酸水銀の分離回収のための後処理が複雑で困難であるという欠点があつた。

さらに、炉装人物中の水銀に対しセレンまたはセレン化合物を添加する方法は添加剤が高価であるなどの欠点があつた。

本発明者は、これら従来法の問題点を改良すべく種々の研究や試験を行つた結果、つぎのような有効な方法を発明するにいたつたものである。

すなわち本発明は、微量の水銀を伴う SO_2 と O_2 とを含有するガスに、温度250℃以下で硫化水素を混合し、該混合ガスを冷却もしくは冷却洗浄してガス中に含まれる水銀成分を硫化水銀として凝縮させ、しかる後これをガス中より集塵装置などで分離除去するガス中の水銀除去方法である。

つきに本発明の詳細を説明する。

(3)

どを用いて除去することによつて、該原ガスから水銀を除去するものである。本発明において硫化水素の混入は250℃以下のガス温度で行なわれるが、これは270℃以上のガス温度で硫化水素の混入を行うと原ガス中の水銀が殆んど硫化水銀に変化せず、したがつて水銀の除去率が低下するからである。混入する硫化水素の量は原ガス中の水銀を完全に硫化水銀に転化させるに必要な量であればよく、したがつて化学量論的必要量以上が用いられる。なお硫化水素の混入の方法はガス状態で吹きこむ方法、また硫化水素水の形で噴霧させる方法などがあり使用する条件、環境などに応じて適宜選定することができるものである。

つきに本発明の実施態様の一例を添付図に示した亜鉛精鉱を焙焼し濃硫酸を製造するフローシートにより説明する。

まず、原料である亜鉛精鉱を焙焼炉において送風しつつ950～1100℃で酸化焙焼をする。

この焙焼ガスは一般に SO_2 9～12%、 O_2 6～4%、残部は N_2 からなるガス組成を有し、高温でか

本発明の方法で処理する原ガスは、 SO_2 および O_2 ならびに微量の水銀蒸気を含むものである。具体的例としては硫化鉱物の酸化焙焼により発生する SO_2 を有効成分とする焙焼ガスのほか、含有する SO_2 濃度は低いが燃焼炉ガス、焼結炉ガスなどがある。

本発明において、 SO_2 、 O_2 および微量の水銀を含有する原ガスにガス温度250℃以下で硫化水素を混入し、つぎに硫化水素を混入したガス^たを冷却・洗浄工程に導き冷却すると、原ガス中の微量の水銀は微粒固体状の硫化水銀となる。この微粒固体状の硫化水銀はミストとともにミストコットレルなどの集塵装置で分離除去される。なお冷却洗浄の工程の代りにガスの洗浄を含まず乾式冷却のみで微粒の硫化水銀を乾燥状態で析出させ、これをバグフィルターなどで分離除去することも可能である。

しかして、本発明は SO_2 、 O_2 および微量の水銀を含有する原ガスから、該水銀を微粒固体状の硫化水銀に変化させて、この硫化水銀を集塵装置な

(4)

つ含塵量が多いガスである。この焙焼ガスを SO_2 生成防止と冷却のため燃熱ボイラー（もしくはガスクーラ）で冷却後、サイクロンで粗集塵を行ない、ホットコットレルで乾式除塵する。他方炉および炉ガスより分離した焼滓は亜鉛製錬工程に送る。

ついで乾式除塵したガスを250℃以下に冷却を行い、しかる後に硫化水素ガスを混合する。この際ガスの冷却方法としては通常ガス中に直接注水噴霧することが行われる。

つぎに該混合ガスを水または希硫酸を循環する洗浄塔で断熱冷却するとガス温度は約60℃となつて、ガス中の水銀蒸気の大部分が微粒固体状の硫化水銀となり、ついでこのガスをガスクーラにてガス温度を35～40℃に冷却する。このガス冷却洗浄方式はガス中の含塵量の多少、揮発性不純物の種類や量により種々あるが本例においてはガスを水または希硫酸と直接接触させ35～40℃に冷却洗浄すると水銀のほとんど全部が硫化水銀 (HgS) となり、他の揮発性不純物である硫酸

鉛、金属セレンなどとともに完全に凝縮し微細なダストとなる。生成した微細なダストの一部は冷却洗浄工程でガス中にある燒滓の微粒とともに洗浄液中に捕集されガスより分離離脱するが、大部分はガス中のミストとともに次のミスト除去装置に入る。

かくして冷却洗浄工程をでたガス中の硫化水銀を含むダストは、ミスト除去装置でミスト捕集条件下でガスから容易に効率よく分離することができ、そのダストはミストや凝縮水とともにドレンとして排出する。

ミスト除去装置としてはミストコットレル、コークスフィルター、ワイヤメッシュなどがあり、そのいずれでもよいが捕集率、装置抵抗、保守管理などの面を考えるとミストコットレルが好ましい。使用するミストコットレルは平板式、円筒式のいずれでもよく、その操作条件はミストを除去捕集するための通常の荷電条件（例えば、平板式、極間距離 120 mm、ガス速度 0.25 m/sec、2 次電圧 50 KV、ガス滞留時間 24 sec）を与えること

(7)

製設備をそのまま使用して容易に分離除去し、極めて水銀含有量の少ない精製亜硫酸ガスをうるることができる。従つてこの精製亜硫酸ガスを用いて生産される濃硫酸、発煙硫酸、液体亜硫酸などの水銀含有量は極めて少なくなる。なお捕集したダスト中の水銀品位が高いので、水銀回収のための処理が容易であり、かつ使用する硫化水素が安価で経済的である上、操業上に際し硫化水素の混合量の調節管理がしやすいなどの効果を有するものである。

つぎに本発明の実施例および参考例を示す。

亜鉛精鉱 130 t/d を、流動焙焼炉で送風しつつ焙焼温度 1030 ± 50℃ で酸化焙焼を行つた。発生した焙焼ガスは廃熱ボイラで廃熱回収後、サイクロン、ホットコットレルにて乾式除塵する。乾式除塵した炉ガスのガス組成の一例を示せば SO₂ 10.4%、O₂ 6.2%、N₂ 83.4%、Hg 100 mg/Nm³ で、ガス量は約 190 Nm³/min、ガス温約 280℃ であった。該炉ガスに水を噴霧しガス温度を 240℃ に冷却したのち、硫化水素 6.2 × 10⁻³ Nm³/min を

(9)

とにより入口ガス中の全水銀量に対し除去率は 99% 以上を保つことができる。

ミスト除去装置から排出するドレン中に含まれるダストは難溶性で、比重が大なるため通常の固液分離装置で分離することができる。回収ダストは水銀、イオウの含有率が高く、水銀原料に供することができる。また必要に応じ冷却洗浄工程で排出するドレンもミスト除去装置から排出するドレンと同時に分離してダストを回収することができる。

ダスト中の水銀成分は硫化水銀 (HgS) で安定かつ難溶性であるため、ダスト分離後の排液中の水銀含有率は 0.01 ppm 以下である。また分離したダストはさらに公知の処理方法で処理して、水銀、SO₂ および鉛などに分離し採取することができ、SO₂ はガス精製設備にもどし原料ガスとして循環使用することができる。

本発明によれば、硫化鋅焙焼ガス中に含まれる水銀を従来の焙焼ガス精製設備以外の特別な設備を用いることなく、すなわち従来の焙焼ガス精

(8)

炉ガス中に混合せしめ、しかる後混合ガスを洗浄塔に導入した。

該混合ガスは洗浄塔で希硫酸（ガス中の SO₂ により F. H₂ SO₄ 0.6%）により直接洗浄しガス温を約 60℃ まで断熱冷却し、ついでガスクーラにて冷却水で間接冷却しガス温を約 38℃ として垂直流平板式ミストコットレルに導入した。ミストコットレルは、1 次、2 次ミストコットレルとし、それぞれ出力 66 KV × 200 mA のセレン整流器を用いた。

その結果 1 次ミストコットレル入口ガス中の全水銀濃度 93 ~ 95 mg/Nm³、2 次ミストコットレル出口ガス中の全水銀濃度は 0.02 ~ 0.05 mg/Nm³ で炉ガス中の水銀の 99.9% 以上を除去するとともに、水銀含有率の少ない、かつ硫化水素も酢酸鉛紙で検出できない程度の精製亜硫酸ガスをうることができ、ついでこれより水銀含有率の低い工業用濃硫酸を製造することができた。

つぎに参考例として前記実施例の条件中硫化水素の吹込みを中止すると 2 次ミストコットレル

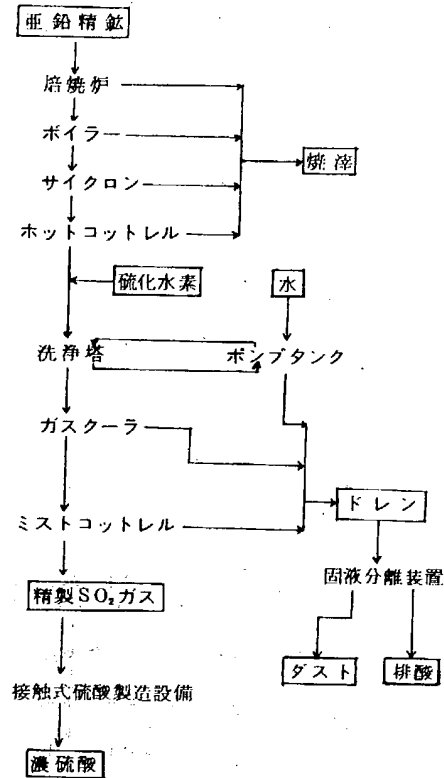
出口ガス中の水銀濃度は $8.0\text{mg}/\text{Nm}^3$ となつた。また硫化水素をホットコットレル出口のガス温 280°C の所に同量吹込んだところ2次ミストコットレル出口ガス中の水銀濃度は $1.5\text{mg}/\text{Nm}^3$ となりいずれもガス中の水銀除去率が低く本願発明の効果が顕著であることを示すものである。

4 図面の簡単な説明

図面は微量の水銀を含む亜鉛精鉱を酸化焙焼し濃硫酸を製造するフローシートである。

特許出願人 日本鉱業株式会社

代理人(6927)久松一兵衛



6. 前記以外の発明者

住所 埼玉県浦和市鹿手袋198番地

氏名 京野 敏

住所 福井県敦賀市清水町/丁目2番15号

氏名 古屋 精一